

## (18) レドックスメディエータ修飾電極を利用した有機物センシング技術の開発

研究代表者 工学部 森田 昌行

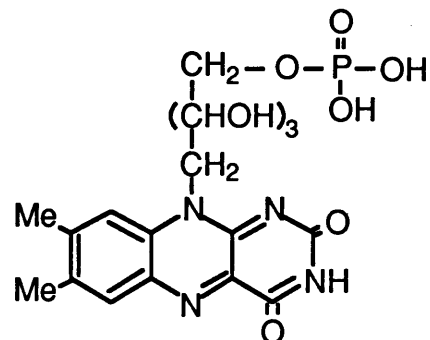
### 研究目的

生体内の補酵素類やその関連化合物は、ある特定の物質（基質）に対してのみ非常に高い選択性で酸化還元（レドックス）反応を示すことが知られている。従ってこれら補酵素類と基質とのレドックス反応を電極で感知するシステムを構築すれば、高選択性かつ高感度なセンシングと、それに伴う精密物質変換が可能になると期待される。本研究では補酵素類を電極に固定化して修飾電極とし、基質と電極間のレドックスメディエータとして補酵素類を機能させ、基質を高付加価値化合物に変換する電気化学的な有用物質生産技術について検討した。従来の修飾電極はセンサーへの適用例はかなり知られているが、本研究の修飾電極系は、センシング技術を物質生産まで拡大応用する点が大きな特色である。

### 研究成果

当研究室では、有機溶媒に可溶なりボフラビン-2',3',4',5',-テトラアセテート (F1) を、有機電解液中におけるメディエータへの適用についての検討を行ってきた。本研究では、水溶性のフラビンモノヌクレオチド (FMN) をドーブしたポリピロール類修飾電極を作製し、この電極に過塩素酸 (HClO<sub>4</sub>) を含む有機溶媒 (アセトニトリル: MeCN) 中で照射を行い、ベンジルアルコールならびにその誘導体の酸化変換を試みた。FMN-ポリマー膜電極は、ピロールあるいは N-メチルピロールと FMN の Na 塩を含む水溶液中で、定電流電解重合により調製した。FMN をドーブしたポリピロール膜と、ポリメチルピロール膜電極を、それぞれ FMN-PPy および FMN-PMePy と表記する。

いずれの修飾電極においてもポリマー膜内で電気化学的に活性な FMN の存在を確認した。ただし、FMN-PMePy では膜表面付近の FMN のみが電気



Flavin Mononucleotide (FMN)

化学的な活性を示すが、FMN-PPy ではさらに膜内部の FMN も電気化学活性を示した。実際に修飾電極によるベンジルアルコールの定電位電解光酸化反応を行った結果を図 1 に示す。いずれの電極でもベンジルアルコールは選択的にベンズアルデヒドへ酸化でき、優れた変換性能を示した。両電極で反応速度に大きな差が無い原因を調査した結果、両電極とも電極表面付近の FMN のみが光反応メディエータとして作用しているためであることが判った。総合的に両電極を見れば、FMN-PMePy の方が光酸化耐性が良いため、最終的な基質の転化率が高く、より優れた修飾電極と判断される。

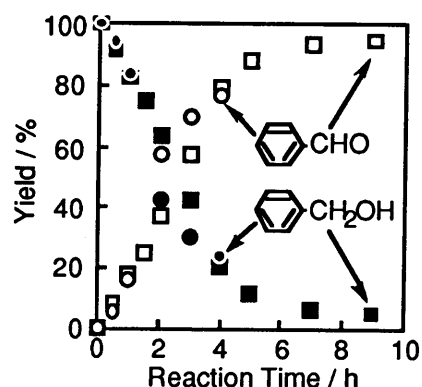


Fig. 1 Oxidation of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH at modified electrodes in MeCN containing C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH (1.0×10<sup>-2</sup>M), TEAP (0.1M) and HClO<sub>4</sub> under irradiation (>310 nm), applied potential : 0.75V (vs. Ag/AgCl)  
 ● ○ : FMN-PPy  
 ■ □ : FMN-PMePy

Fl メディエータ (均一溶液系) と FMN-PMePy (修飾電極系) でのベンジルアルコール定電位電解光酸化反応の結果を比較したところ、反応速度および転化率は修飾電極系がより高くなった。この要因として、均一系で反応効率低下の原因となるフラビンの不均化反応を、修飾電極系では固定化により抑制することができる等が挙げられる。また、修飾電極系ではメディエータ量が大幅に削減でき、生成物の分離精製が容易であるなど、より優れた系であることが判った。

さらにベンジルアルコール誘導体についても FMN-PMePy 修飾電極による光酸化変換を試みた。図 2

に、ベンジルアルコールとその誘導体の FMN-PMePy による定電位電解光酸化反応の結果を示す。基質の反応性は、基質の HOMO レベルのエネルギーに支配される傾向を示したため、飾電極による基質の電解光酸化反応においては、明らかに FMN がメディエータとして機能している。また、基質の HOMO レベルに反応性が支配されることから、基質から光励起された FMN への最初の 1 電子移動が反応速度を律速していると結論できる。いずれにしても、選択性に差異は見られるものの、これら誘導体についても取り上げた修飾電極により酸化変換が可能であることが見出された。

### 産業技術への貢献

本研究で取り上げた修飾電極は、医用の生体内代謝センシングへの利用、環境計測用センサー、工場内生産プロセス監視用など、非常に広範囲な分野での適用が期待される。また、本研究で取り上げる修飾電極は、物質の優れた選択的変換能力を有するため、有用化合物、高付加価値化合物の高効率生産プロセスに利用できる可能性が大きく、工業プロセスにおける制御と物質創成の両方での貢献が大いに期待される。

### 研究発表

- 1) M. Ishikawa, K. Watanabe and M. Morita, "Novel Trends in Electroorganic Synthesis", S. Torii ed., p. 137, Springer-Verlag, Tokyo (1998).

### グループメンバー

氏名	所属	職(学年)
森田 昌行	工・応用化学工学	教授
石川 正司	工・応用化学工学	助教授

### 連絡先

TEL : 0836-35-9416 FAX : 0836-35-9933

E-mail : morita@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp

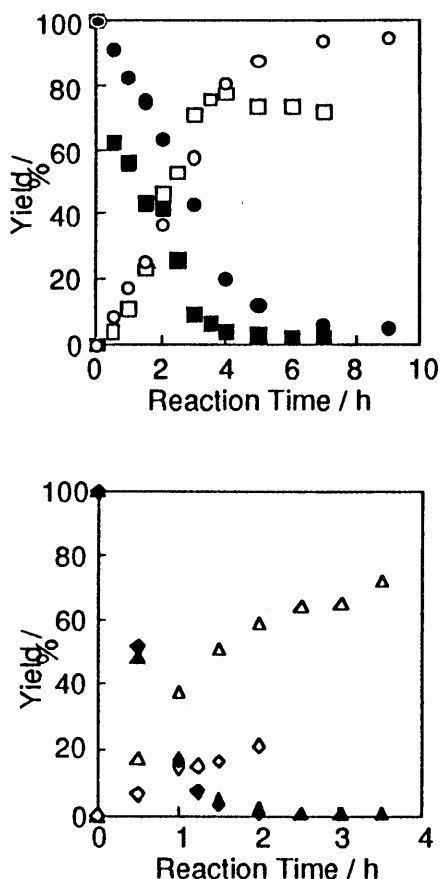


Fig. 2 Electrochemical oxidation of substrate ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) mediated by FMN under visible light irradiation ( $>310$ nm) in MeCN containing TEAP ( $>0.1$ M) and  $HClO_4$  ( $1.0 \times 10^{-2}$ M), applied potential : 0.75V (vs. Ag/AgCl), working electrode : FMN-PMePy.